

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-057892

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
B32B 7/02  
B32B 7/02  
G02F 1/1343  
H01B 5/14

(21)Application number : 07-216091

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 24.08.1995

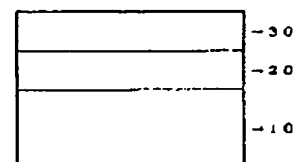
(72)Inventor : YAMAZAKI FUMIHARU  
FUKUDA SHIN  
FUKUDA NOBUHIRO

## (54) TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive laminate which has low electric resistance, high visible light transmittance, and good acid resistance.

SOLUTION: At least a metal thin film layer (B) 20 and a transparent conductive layer (C) 30 of an indium-tin oxide in which the content of tin is 10-50wt.% of that of indium are formed on one main surface of a transparent polymer substrate (A) 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-57892

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)IntCl <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B	9/00		B 3 2 B	9/00 A
	7/02	1 0 3		7/02 1 0 3
		1 0 4		1 0 4
G 0 2 F	1/1343		G 0 2 F	1/1343
H 0 1 B	5/14		H 0 1 B	5/14 A
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁)				

(21)出願番号	特願平7-216091	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成7年(1995)8月24日	(72)発明者	山崎 文晴 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	福田 伸 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	福田 信弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 透明導電性積層体

(57)【要約】

【解決手段】 透明高分子基体(A)10の一方の主面に、少なくとも、金属薄膜層(B)20と、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)30と、をABCなる構成で形成した透明導電性積層体。

【効果】 電気抵抗が低く、可視光透過率が高く、さらに耐酸性にも優れた透明導電性積層体を提供することができる。

	→ 3 0
	→ 2 0
	→ 1 0

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子基体（A）の一方の主面に、少なくとも、金属薄膜層（B）と、スズの含有量をインジウムに対して10～50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層（C）と、をABCなる構成で形成した透明導電性積層体。

【請求項2】 金属薄膜層が銀を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の透明導電性積層体。

【請求項3】 透明高分子基体（A）と金属薄膜層（B）との間に金属酸化物層あるいは金属窒化物層を形成した請求項1または2記載の透明導電性積層体。

【請求項4】 金属薄膜層（B）の厚さが5～30nm、スズの含有量をインジウムに対して10～50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層（C）の厚さが10～300nmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は透明導電性積層体に関し、より詳しくは電気抵抗が低く、可視光透過率が高く、さらに耐酸溶液性にも優れた透明導電性積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 透明導電性積層体は従来、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイなどの表示素子の電極、太陽電池などの光電変換素子の窓電極、電磁波シールドの電磁波遮蔽膜、あるいは透明タッチパネルなどの入力装置の電極として利用されている。従来公知の透明導電層としては金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属薄膜と、酸化インジウム、酸化第二スズ、酸化亜鉛などの酸化物半導体薄膜とが知られている。前者の貴金属薄膜は抵抗値の低いものは容易に得られるが透明性に劣る。後者の酸化物半導体薄膜は抵抗値は貴金属薄膜に若干劣るが、透明性に優れているため広く利用されている。その中でも酸化スズを含有した酸化インジウム薄膜は電気抵抗が低くて、可視光における透明性に優れているため広く利用されている。スズをドーブした酸化インジウム薄膜の抵抗率は通常 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、可視光透過率は一般に80～90%である。

【0003】 従来、液晶ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ等の透明電極には、ガラスを基材としてインジウム・スズ酸化物薄膜を形成したものが用いられてきた。液晶ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ等には、応答速度を高速にするために透明電極は、電気抵抗が低いことと、可視光を効果的に透過させるために可視光透過率が高いことが必要とされる。また、電気メッキ法によって電極等を形成させる必要がある場合には、メッキ液、一般的には酸性溶液に対する耐久性に優れていることも必要とされる。ガラスを基材

に用いると、透明導電膜の形成温度を400℃程度まで上昇させることができるため、電気抵抗が低く、酸性溶液に対する耐久性に優れ、透過率の高い結晶性酸化インジウムを主体とした透明導電膜が比較的容易に形成できる。しかしながら、ガラスを基板として用いた場合、割れやすい、重い、薄型化に限度がある、といった問題がある。そのため、割れにくく、軽く、薄型化が可能でしかも、可撓性をも有する透明高分子基体を基材とした透明電極が強く求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 可視光透過率が高く、電気抵抗の低い透明導電膜材料としては、インジウムに対してスズを3～8重量%程度含有したインジウム・スズ酸化物が一般的に知られている。インジウム・スズ酸化物薄膜は、膜中に取り込まれる酸素量を適量に制御することに加え、成膜温度を200℃以上にして結晶性インジウム・スズ酸化物を得ることによって低抵抗化が可能であるが、透明高分子基体を基材とした場合、基材の加熱温度は高分子基体の耐熱温度に制限されるため、通常200℃以下にしなければならない。室温成膜でも、透明高分子基体の一方の主面に、スズの含有量をインジウムに対して3～8重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層を100nm以上形成すれば、表面電気抵抗（シート抵抗） $30 \Omega/\square$ 以下、可視光透過率70%以上の、透明導電性積層体を作製できるが、これを酸性溶液中に浸漬すると、インジウム・スズ酸化物が溶解して透明導電層の電気抵抗が上昇し、さらにひどい場合には透明導電層が高分子基体から剥離してしまうといった問題が生じる。具体的には、液晶ディスプレイやエレクトロクロミックディスプレイにおいて実用的な応答速度を得るためには、シート抵抗値は $30 \Omega/\square$ 以下であること、酸性溶液中で1時間放置した時の抵抗上昇率が1.1倍以下であること、可視光透過率が70%以上であることが要望されている。本発明は、上記従来の事情に鑑み、低電気抵抗、高可視光透過率で、酸性溶液に対する耐久性に優れた透明導電性フィルムを提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、スズの含有量をインジウムに対して10重量%以上としたインジウム・スズ酸化物が、酸性溶液に対する耐久性に優れていることを見いだした。しかしながらこれは、スズの含有量をインジウムに対して3～8重量%のインジウム・スズ酸化物に比べて比抵抗率が高く、また透過率は低いため、液晶ディスプレイやエレクトロクロミックディスプレイの透明電極として要望されている特性値、シート抵抗 $30 \Omega/\square$ 以下、可視光透過率70%以上のものは得られない。そこで比抵抗率の低い金属薄膜層と、スズの含有量をインジウムに対して10～50重量%としたイ

ンジウム・スズ酸化物を積層することにより、シート抵抗 $30\Omega/\square$ 以下、可視光透過率70%以上で、酸性溶液に対する耐久性にも優れた透明導電性積層体を得られることを発見し本発明を完成するに到った。

【0006】すなわち、本発明は、(1)透明高分子基体(A)の一方の主面に、少なくとも、金属薄膜層

(B)と、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)と、をABCなる構成で形成した透明導電性積層体、(2)金属薄膜層が銀を主成分とすることを特徴とする(1)の透明導電性積層体、(3)透明高分子基体(A)と金属薄膜層(B)との間に金属酸化物層あるいは金属窒化物層を形成した(1)または(2)記載の透明導電性積層体、(4)金属薄膜層(B)の厚さが5~30nm、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)の厚さが10~300nmであることを特徴とする(1)~(3)のいずれかの透明導電性積層体に関するものである。

【0007】これらは、液晶ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ等の透明電極に適した、電気抵抗が低く、可視光透過率が高く、さらに酸性溶液に対する耐久性をも有した透明導電性積層体である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、添付図面[図1]をもって説明するに、透明高分子基体(A)10の一方の主面に、金属薄膜層(B)20と、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)と、を順次形成した透明導電性積層体である。そして好ましくは、金属薄膜層(B)が銀を主成分とし、また金属薄膜層(B)の厚さが5~30nm、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)の厚さが10~300nmであり、さらにまた好ましくは金属薄膜層(B)と、スズの含有量が10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)との間に金属酸化物あるいは金属窒化物を形成した透明導電性積層体に係るものである。

【0009】本発明において使用する透明高分子基体

(A)としては、可視光領域における透明性を有するプラスチック成形体が使用でき、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリアミドなどが挙げられる。これらの透明高分子基体は金属薄膜層及び透明導電層を形成する主面が平滑であれば板状であってもフィルム状であってもよい。板状の高分子基体は寸法安定性と機械的強度に優れているため、特にそれが要求される場合には好適に使用できる。またフィルム状の透明高分子基体は可撓性を有しており、金属薄膜層および透明導電層をロール・ツ・ロー

ル法で連続的に形成できるため、これを使用した場合には効率的に透明導電性積層体を生産できる故に、これもまた好適に利用できる。この場合、フィルムの厚さは通常10~250 $\mu\text{m}$ のものが用いられる。フィルムの厚さがあまり薄いと、基材としての機械的強度に不足し、あまり厚いと可撓性が不足するため、透明導電層をロールツロール法で連続的に形成する場合には、フィルムをロールで巻きとって利用するのに適さない。

【0010】上記透明高分子基体のなかでもポリエチレンテレフタレート(PET)は透明性及び加工性に優れているためより好適に利用できる。また、ポリエーテルサルホン(PES)は耐熱性に優れているため、これを利用して液晶ディスプレイやエレクトロクロミックディスプレイ等を組み立てる工程の中で熱処理を必要とする場合に、より好適に利用できる。

【0011】この透明高分子基体はその表面に予めスパッタリング処理、コロナ処理、火炎処理、紫外線照射、電子線照射などのエッチング処理や、下塗り処理を施してこの上に形成される金属薄膜層と上記高分子基体に対する密着性を向上させる処理を施してもよい。また、金属薄膜層を成膜する前に、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などの防塵処理を施してもよい。

【0012】本発明においては、かかる透明高分子基体の一方の主面に、金属薄膜層(B)を形成する。金属薄膜層の材料としては、薄膜の形成が可能で、電気比抵抗が小さく、可視光域での光吸収が小さいものであれば利用できる。例えば、銀、アルミニウム、金、銅、鉄、ニッケル、白金、タングステン等が利用できる。これらは単体で使用してもよいし、少なくとも銀、金、銅、鉄、ニッケル、白金、タングステン等のいずれかを含む混合物として使用してもよい。なかでも、銀、金、アルミニウム、銅は電気比抵抗が小さいため好適に利用できる。さらにこのなかでも、可視光領域における光吸収の小さい銀は特に好適に利用できる。銀を金属薄膜材料として利用する場合には、周辺環境や熱に対する耐久性を向上させる目的で、電気抵抗、可視光透過率といった性能を損なわない程度に、金、白金、パラジウム、銅、ロジウム、イリジウム等を混入させるのが好ましい。

【0013】金属薄膜層の厚さは5~30nmが好ましい。金属薄膜層の厚さが薄すぎると電気抵抗が十分低くならず、逆に厚すぎると可視光における透明性が損なわれ可視光透過率十分高くないためあまり好ましくない。金属薄膜層の膜厚は、電気抵抗が低く、可視光透過率の高いものが得られる範囲に制御することが好ましい。

【0014】金属薄膜層の成膜方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法といった従来公知の物理的気相成長法のいずれも採用できる。スパッタリング法においては、ターゲットに所定の材料を、例えば金属薄膜層を銀薄膜とする場合には銀を、ま

た、銀と金との合金を使用する場合には銀・金合金を使用し、スパッタガスにアルゴン等の不活性ガスをを用いた直流(DC)あるいは高周波(RF)マグネトロンスパッタ法が利用できる。真空蒸着法においては、蒸着源材料に所定の材料を使用した、電子ビーム蒸着法や加熱蒸着法が利用できる。

【0015】上記の金属薄膜層は通常、大気に曝されることによって厚さ数nmの自然酸化物層が形成される。本発明では、金属薄膜層の上にインジウム・スズ酸化物を積層するため大気中に曝さなくとも、酸化物層の形成時に金属薄膜層が酸化されることが予想される。しかしながら、本発明者らが見出したところによると実際は金属薄膜層が酸化され、金属酸化物層が形成されても、それは本発明の積層体の性能には影響のない程度であるので問題ない。

【0016】上記のように、透明高分子基体の一方の主に、適当な金属薄膜層を形成することにより、電気抵抗が低く、可視光透過率の高い透明導電性積層体を得られるのであるが、これをそのまま透明導電性積層体として使用し、薬品処理として酸性溶液に浸漬すると金属薄膜層が溶解してしまい、電気抵抗値が上昇してしまうか、あるいは透明高分子基体から金属薄膜層が剥離してしまうといった問題が生じる。そのため、耐酸性溶液性が必要とされる用途に透明導電性積層体を使用するときには、これをそのまま使用することはできない。

【0017】そのため、本発明においては、上記のような金属薄膜層の上に、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層(C)を形成する。インジウムに対してスズを10~50重量%含有したインジウム・スズ酸化物は、耐酸溶液性に優れていて酸性溶液中で1時間放置しても、電気抵抗の上昇は生じない。そこで、金属薄膜層と、スズの含有量をインジウムに対して10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物を積層させることにより、金属薄膜層の低い電気抵抗値を維持したまま耐酸溶液性を付与させることができるのである。加えて、インジウム・スズ酸化物は可視光領域における透明性にも優れているため、高い可視光透過率を維持させるのにも適している。

【0018】透明導電層であるインジウム・スズ酸化物のスズの含有量は、インジウムに対して10~50重量%とすることが好ましい。スズの含有量が少ないと、該層を積層する目的である、耐酸溶液性向上の効果が得られないため好ましくない。逆に、スズの含有量が多いとその電気比抵抗が高くなりすぎて、低い電気抵抗値を維持できなくなるのでこれもまた好ましくない。すなわち、電気抵抗が低く、可視光透過率は高く、さらに耐酸溶液性をも兼ね備えた透明導電性積層体を得るために、インジウム・スズ酸化物層のスズの含有量を上記規定範囲に限定することが好ましい。

【0019】なお、インジウム・スズ酸化物に含有される酸素量は、その電気抵抗値に大きな影響を与え、電気抵抗値が最小となる最適な酸素量が存在する。そのため、該層の酸素の量は電気抵抗値が最も低くなるように成膜条件を制御するか、成膜後の後処理、例えば加熱処理や酸素プラズマ処理、を施すことによって制御することが望ましい。

【0020】透明導電層の厚さは、10~300nmが好ましい。あまり薄すぎると、これを積層することにより得られる効果である耐酸溶液性が得られず、逆に厚すぎると可視光透過率が低下するため、好ましくない。透明導電層の厚さは、耐酸溶液性が得られる厚み以上で、なるべく薄くすることが好ましい。

【0021】透明導電層の成膜方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法といった従来公知の物理的気相成長法のいずれも採用できる。スパッタリング法においては、ターゲットに所定の量のスズを含有した酸化インジウムを、スパッタガスにアルゴン等の不活性ガスをを用いた直流(DC)あるいは高周波(RF)マグネトロンスパッタ法が利用できる。また、透明導電層の可視光における透明性および導電性を高くするためにスパッタガス中に0.1~20%の酸素ガスを混合してもよい。また、ターゲットに所定の量のスズを含有したインジウム・スズ合金を、スパッタガスにアルゴン等の不活性ガスを、反応性ガスに酸素ガスをを用いた直流あるいは高周波反応性スパッタリング法も好適に利用できる。この方法では透明導電層の可視光透過率および導電性が、反応性ガスである酸素ガスの分圧に非常に敏感に影響するので、その制御を厳密に行うことが望ましい。上記したスパッタリング法はいずれも、可視光における透明性及び導電性に優れた透明導電層が容易に得られるため、好適に利用できる。

【0022】透明導電層のスズの含有量の制御は、スパッタリング法で透明導電層を成膜する場合には、予め所定量のスズを含有した組成のターゲットを用いることで行える。ターゲットの組成と、それによって成膜された透明導電膜の組成とは必ずしも一致しないので、前もってターゲット組成と透明導電膜との組成の関係を調べておくことが好ましい。

【0023】金属薄膜層および透明導電層の膜厚は成膜時間を制御することで変化させることができる。これらの層を成膜する際には、予め成膜速度 $r$ (nm/min)を実質的に確認しておき、それを基に所定の膜厚 $T$ (nm)を、成膜時間 $t$ (min)を変化させることで得ることができる。なお、ここで膜厚 $T$ (nm)は $r$ と $t$ との積となる。

【0024】上記の如く透明高分子基体の一方の主に、金属薄膜層と、スズの含有量を10~50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層と、を積層した透明導電性積層体には、透明高分子基体と透明

導電層との間に、さらに高可視光透過率を得るための反射防止および、金属薄膜層の透明高分子基体との密着性向上の目的で、金属酸化物あるいは金属窒化物の薄膜を10~500nm程度形成するのが好ましい。金属酸化物あるいは金属窒化物の材料としては可視光領域で透明性が高く、透明高分子基体との密着性に優れるものであれば使用できる。具体的には、酸化インジウム、窒化インジウム、酸化珪素、窒化珪素、酸化チタン、窒化チタン等が好ましく使用できる。

【0025】金属酸化物あるいは金属窒化物の成膜方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法といった従来公知の物理的气相成長法のいずれも採用できる。スパッタリング法においては、ターゲットに所定の金属酸化物あるいは金属窒化物材料を、スパッタガスにアルゴン等の不活性ガスを用いた高周波(RF)マグネトロンスパッタ法が利用できる。また、酸素あるいは窒素の膜中での不足を補うためにスパッタガス中に適量の酸素あるいは窒素を混合してもよい。また、ターゲットに所定の金属を用い、スパッタガスに反応性ガスを含有させた反応性スパッタリング法も好適に利用できる。蒸着法においては、蒸着原料に所定の金属酸化物あるいは金属窒化物を使用した、電子ビーム蒸着法が利用できる。また、蒸着材料に所定の金属を使用し、酸素プラズマあるいは窒素プラズマ中で蒸着するイオンプレーティング法も好適に利用できる。

【0026】上記の如く形成した透明導電性積層体の各層間には通常、相互拡散が生じている。例えば、前述したように、金属薄膜層の上にインジウム・スズ酸化物を積層すると、インジウム・スズ酸化物層の酸素が金属薄膜層へ拡散し、厚さ数nm程度の金属酸化物層を形成する。このような相互拡散はインジウムやスズや金属薄膜層の金属材料にも生じていることが予想される。しかしながら、実際に本発明においては、このような相互拡散によって性能が著しく低下するといったことはないの

で、積層体に相互拡散層が形成されていても問題なくこれを使用できる。

【0027】なお、密着性向上や反射防止といった目的で、金属薄膜層と透明導電層との間に、電気抵抗、可視光透過率、耐酸溶液性に関する性能を損なわないならば任意に中間層を挿入してもよい。また、耐摩擦性といった機械的強度や、防眩性といった視認性の改善といった目的で、透明高分子基体の積層面とは逆側の面、あるいは透明導電層のさらに上に、性能を損なわない範囲内で任意に表面層を形成してもよい。

【0028】上記の方法により得られた透明導電性積層体は、耐環境性を向上させるために、熱処理(アニーリング)を施してもよい。熱処理温度は通常、100~200℃程度である。

【0029】上記の方法により形成したスズの含有量の異なる透明導電層の原子組成は、オージェ電子分光法

(AES)、誘導結合プラズマ法(ICP)、ラザフォード後方散乱法(RBS)等により測定できる。またこれらの膜厚は、オージェ電子分光の深さ方向観察、透過型電子顕微鏡による断面観察等により測定できる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【実施例1】ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100μm)の一方の面に、第1層として、ターゲットに銀を、スパッタリングガスにアルゴンガスを用いて、3mTorrの雰囲気の下で、DCマグネトロンの反応性スパッタリング法により厚さ10nmの銀からなる金属薄膜層を形成した。さらにその上に、第2層として、ターゲットにインジウム・スズ合金(重量比、インジウム:スズ=80:20)を、スパッタリングガスにアルゴンガス、反応性ガスに酸素ガス(流量比、アルゴン:酸素=10:6)を用いて、3mTorrの雰囲気の下で、DCマグネトロンの反応性スパッタリング法により厚さ50nmの透明導電層を形成し、2層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0031】【実施例2~実施例9】第1層の金属薄膜層を形成する際、ターゲットに金(実施例2)、アルミニウム(実施例3)、銅(実施例4)、ニッケル(実施例5)、白金(実施例6)、タンゲステン(実施例7)、銀・金合金(重量比・銀:金=85:15)(実施例8)、銀・白金合金(重量比・銀:白金=90:10)(実施例9)を使用した以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0032】【実施例10】第1層の金属薄膜層を形成する前に、ターゲットにインジウムを、スパッタリングガスにアルゴンガス、反応性ガスに酸素ガス(流量比、アルゴン:酸素=10:6)を用いて、3mTorrの雰囲気の下で、DCマグネトロンの反応性スパッタリング法により金属酸化物層として厚さ40nmの酸化インジウム層を形成した以外は、実施例1と同じ手法で3層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0033】【実施例11~実施例12】第2層のインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層を形成する際に、ターゲットにインジウム・スズ合金(重量比、インジウム:スズ=90:10)(実施例11)、インジウム・スズ合金(重量比、インジウム:スズ=50:50)(実施例12)としたものを使用した以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0034】【実施例13~実施例14】第1層の金属薄膜層の厚さを5nm(実施例13)、30nm(実施例14)とした以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0035】【実施例15~実施例17】第2層のインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層の厚さを10n

m (実施例15)、50nm (実施例16)、300nm (実施例17)とした以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0036】【比較例1】ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100 $\mu$ m)の一方の面に、第1層として、ターゲットに銀を、スパッタリングガスにアルゴンガスを用いて、3mTorrの雰囲気の下で、DCマグネトロン反応性スパッタリング法により厚さ10nmの銀からなる金属薄膜層を形成し、1層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0037】【比較例2】ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100 $\mu$ m)の一方の面に、ターゲットにインジウム・スズ合金(重量比、インジウム:スズ=80:20)を、スパッタリングガスにアルゴンガス、反応性ガスに酸素ガス(流量比、アルゴン:酸素=10:6)を用いて、3mTorrの雰囲気下で、DCマグネトロン反応性スパッタリング法により厚さ50nmの透明導電層を形成し、1層構成の透明導電性積層体を作製した。

【0038】【比較例3】第2層のインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層を形成する際に、ターゲットにインジウムを使用した以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0039】【比較例4~比較例5】第2層のインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層を形成する際に、ターゲットにスズの含有量を5重量%(比較例4)、80重量%(比較例5)としたものを使用した以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0040】【比較例6】第1層の金属薄膜層の厚さを50nmとした以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0041】【比較例7】第2層の透明導電層の厚さを500nmとした以外は実施例1と同じ手法で2層構成の透明導電性フィルムを作製した。

【0042】以上のようにして作製した透明導電性フィルムの、各透明導電層の厚さ、スズの含有量、シート抵抗、可視光透過率、耐薬品性は以下の手法で評価した。

10 ・金属薄膜層および透明導電層の厚さ[T(nm)] : 前もって成膜速度r(nm/min)を測定しておき、膜厚は成膜時間t(min)を制御することで変化させた。膜厚T(nm)は以下の式より求められる。

$$T = r \times t$$

・スズの含有量[S n (%) ] : オージェ電子分光法により測定した。

・シート抵抗[R<sub>0</sub>( $\Omega/\square$ )] : 4端子法により測定した。

20 ・可視光透過率[Tvis (%) ] : 日立製作所(株)製、分光光度計U-3400により測定した。

・耐酸溶液性 : 初期のシート抵抗値R<sub>0</sub>( $\Omega/\square$ )と、0.1N塩酸中に室温で1時間放置した後のシート抵抗値R( $\Omega/\square$ )とを測定し、その変化率R/R<sub>0</sub>で評価した。すなわち耐薬品性に優れた透明導電性フィルムは、0.1N塩酸中に放置する前後での抵抗値変化が小さくR/R<sub>0</sub>は1.0となる。

以上の測定結果を[表1]~[表4]に掲げる。

【0043】

【表1】



【表1】 積層品と非積層品との比較

	金属薄膜層		透明導電層		R <sub>s</sub> ( $\Omega/\square$ )	T <sub>vis</sub> (%)	R/R <sub>s</sub>
	材料	T(nm)	Sn(%)	T(nm)			
実施例1	銀	10	20	50	9	78	1.0
実施例2	金	10	20	50	9	74	1.0
実施例3	7μmニッケル	10	20	50	15	74	1.0
実施例4	銅	10	20	50	12	72	1.0
実施例5	ニッケル	10	20	50	18	72	1.0
実施例6	白金	10	20	50	15	73	1.0
実施例7	タングステン	10	20	50	18	70	1.0
実施例8	銀・金	10	20	50	15	77	1.0
実施例9	銀・白金	10	20	50	15	77	1.0
実施例10	銀*	10	20	50	15	80	1.0
比較例1	銀	10	—	—	10	80	∞
比較例2	—	—	20	50	200	85	1.0

\*1) 透明高分子基体と金属薄膜層との間に酸化インジウム層（厚さ40nm）が形成されている。

【0044】

【表2】

[表2] 透明導電層のスズ含有量による比較

	金属薄膜層		透明導電層		$R_0$ ( $\Omega/\square$ )	$T_{vis}$ (%)	$R/R_0$
	材料	T(nm)	Sn(X)	T(nm)			
比較例3	銀	10	0	50	9	79	1.8
比較例4	銀	10	5	50	8	79	1.5
実施例11	銀	10	10	50	9	77	1.0
実施例1	銀	10	20	50	9	78	1.0
実施例12	銀	10	50	50	12	76	1.0
比較例5	銀	10	80	50	38	74	1.0

【0045】

\* \* [表3]

[表3] 金属薄膜層の厚さによる比較

	金属薄膜層		透明導電層		$R_0$ ( $\Omega/\square$ )	$T_{vis}$ (%)	$R/R_0$
	材料	T(nm)	Sn(X)	T(nm)			
比較例2	—	0	20	50	200	85	1.0
実施例13	銀	5	20	50	18	80	1.0
実施例1	銀	10	20	50	9	78	1.0
実施例14	銀	30	20	50	6	71	1.0
比較例6	銀	50	20	50	48	65	1.0

【0046】

[表4]

【表4】 透明導電層の厚さによる比較

	金属薄膜層		透明導電層		$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$T_{vis}$ (%)	$R/R_s$
	材料	T(nm)	Sn(X)	T(nm)			
比較例1	銀	10	—	0	10	80	$\infty$
実施例15	銀	10	20	10	10	79	1.1
実施例1	銀	10	20	50	9	78	1.0
実施例16	銀	10	20	100	9	78	1.0
実施例17	銀	10	20	300	8	72	1.0
比較例7	銀	10	20	500	6	68	1.0

【0047】上記【表1】～【表4】の結果から明らかなように、本発明品の透明導電性積層体は、電気抵抗が低く、かつ可視光透過率が高く、さらに耐酸溶液性にも非常に優れたものであることが判る。

【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、高分子透明基体の一方の主面に、少なくとも、金属薄膜層と、スズの含有量がインジウムに対して10～50重量%としたインジウム・スズ酸化物からなる透明導電層を形成することにより、電気抵抗が低く、可視光透過率は

高く、耐酸溶液性にも優れた透明導電性積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明導電性積層体の一例を示す断面図

【符号の説明】

10 透明高分子基体

20 金属薄膜層

30 スズの含有量をインジウムに対して10～50重量%としたインジウムスズ酸化物からなる透明導電層

【図1】

